Beiträge zur Mikroskopie vulkanisierter Zahnkautschuke.

Auszug aus der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer hohen medizinischen Fakultät
an der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

vorgelegt von
Herta Franz
Zahnärztin in Berlin

Tag der Promotion: 10. Januar 1921

Berlinische Verlagsanstalt G. m. b. H., Berlin NW 23.

Die Untersuchungsmethoden physikalisch-chemischer und chemisch-analytischer Art, die bis jetzt fast ausschließlich für die Prüfung der Zahnkautschuke in Frage kamen, erstrecken sich in der Hauptsache auf chemische Zusammensetzung und Bestimmung der physikalischen Konstanten des Kautschuks.

Es lag nun der Gedanke nahe, zu versuchen, ob eine mikroskopische Untersuchung des vulkanisierten Kautschuks für zahnärztliche Zwecke möglich sei, und ob diese in ihren Ergebnissen als Fundament zur Beurteilung der Zahnkautschuke herangezogen werden könne.

R. Ditmar[1]) weist bereits auf den Wert der mikroskopischen Untersuchung des Kautschuks hin. Er sowie Pierre Breuil, über dessen Arbeit „la Gomographie" Ditmar ein ausführliches Referat gibt, haben unvulkanisierten und bei verschiedener Temperatur vulkanisierten Normalkautschuk in Aether, Chloroform, Xylol oder Schwefelkohlenstoff gelöst und bei durchfallendem Licht mikroskopiert. Ditmar erwähnt auch am Schluß seiner Arbeit[2]), daß die Mikroskopie mit reflektiertem Licht für die Prüfung von Kautschuk anwendbar wäre.

Unabhängig hiervon hatte sich bereits Prof. Schönbeck[3]) mit der Mikroskopie undurchsichtiger, also vulkanisierter Kautschukpräparate für zahnärztliche Zwecke beschäftigt und wohl vom Zahnkautschuk die ersten so gewonnenen Mikrophotographien angefertigt. Schönbeck gibt uns auch die Beschreibung des dabei zur Anwendung gelangenden sogenannten Metallmikroskops und Angaben, wie diese Untersuchungen zu geschehen haben.

Da noch keine mikroskopischen Prüfungen der Zahnkautschuke nach Vulkanisation bei verschiedener Tem-

---

[1]) Analyse des Kautschuks, der Guttapercha Balata und ihrer Zusätze. Verlag: Hartleben. Wien 1909. Seite 275—279.

[2]) Analyse des Kautschuks usw. Seite 279.

[3]) Materialkunde der zahnärztlichen Technik. Verlag: Hermann Meusser. Berlin 1920.

peratur und Zeitdauer stattgefunden haben und allgemein die Frage offen stand, ob die Methode brauchbar sei, veranlaßte Prof. Schönbeck, den Verfasser unter seiner Leitung diese Untersuchungen anzustellen, die versuchen sollen, Aufschluß über folgende Fragen zu geben:

1. Ist es möglich, durch mikroskopische Untersuchung die verschiedenen Kautschuksorten und deren Güte festzustellen?

2. Kann man durch die mikroskopische Untersuchung das Vulkanisationsoptimum für eine bestimmte Kautschuksorte ermitteln?

3. Ist an Hand mikroskopischer Präparate zu ersehen, ob eine längere Vulkanisationsdauer bei niedrigerer Temperatur gleichwertig ist einer kürzeren Vulkanisationsdauer bei höherer Temperatur?

Von den zur Untersuchung gelangenden Kautschuksorten — Normalkautschuk, Regeneratkautschuk und synthetischer Kautschuk — wurden je etwa 1 cm breite und 5 cm lange Streifen teils bei verschiedener Zeitdauer und gleichbleibender Temperatur, teils bei gleicher Zeitdauer und verschiedener Temperatur vulkanisiert und zwar je

30 Min. lang bei einem Druck von etwa 7 Atmosphären,
100 Min. lang bei einem Druck von etwa 7 Atmosphären
und je
70 Min. lang bei einem Druck von etwa 5 Atmosphären,
50 Min. lang bei einem Druck von etwa 7 Atmosphären,
70 Min. lang bei einem Druck von etwa 7 Atmosphären,
70 Min. lang bei einem Druck von etwa 6 Atmosphären,
70 Min. lang bei einem Druck von etwa 7 Atmosphären,
70 Min. lang bei einem Druck von etwa 8 Atmosphären.

Aus jedem dieser Streifen wurden zwei ungefähr 0,8 qcm große Stückchen gesägt, auf Objektträger gebracht und das eine der beiden gleichen Präparate mit konzentrierter Schwefelsäure angeätzt.

Nachdem die so hergestellten Präparate durchgeprüft und auch die Aufnahmen gemacht worden waren, wurden die geätzten Präparate auch noch einer Färbung mit Methylenblau unterworfen, um eine stärkere Diffe-

renzierung zu ermöglichen. Die Mikrophotographien wurden von geätzten aber ungefärbten Präparaten bei einer 150-fachen Vergrößerung hergestellt. Die Ergebnisse resultieren nun nicht nur aus diesen Aufnahmen, sondern geben eine Zusammenfassung, nachdem die ungeätzten, die geätzten und die geätzt-gefärbten Präparate bei einer 65-, 150-, 310-, 450- und 880-fachen Vergrößerung studiert waren.

Aus den Ergebnissen der Untersuchung müssen wir nun folgern, daß es sehr gut möglich ist, die verschiedenen Kautschukarten mikroskopisch zu unterscheiden. Der Nnormalkautschuk weist stets die gleichmäßigste Struktur auf, die natürlich auch auf die Güte desselben schließen läßt. Die im Regeneratkautschuk vorhandenen alten Gummibeimengungen sind als dunkle Einlagerungen zu erkennen. Da diese für den Kriegskautschuk absolut typisch sind, ist eine Verwechselung mit anderem Kautschuk wohl ganz ausgeschlossen.

Die Grundsubstanz des Normalkautschuks wird bei der Vulkanisation immer klarer, bis bei einem Vulkanisationsoptimum ein homogener Zustand erreicht ist, der Regeneratkautschuk dagegen verliert in keiner Vulkanisationsphase seine körnige und wie aus zwei Schichten zusammengesetzte Beschaffenheit. Daß die Güte des Regeneratkautschuks durch die Beimengungen alten Gummis stark herabgesetzt wird, ist selbstverständlich. Bei längerer Vulkanisation lösen sich die größeren Partien, die natürlich als Stellen von geringerer Widerstandskraft anzusprechen sind, allerdings auf, und durchziehen den Grundkautschuk netzartig. Da es aber dabei zu keiner Verbindung des alten Gummis mit der besseren Hauptmasse kommt, so wird die Minderwertigkeit auch durch die längere Vulkanisation nicht aufgehoben. Gerade diese stärkere Durchsetzung des gesamten Kautschuks mit den alten, physikalisch und chemisch sich ganz anders verhaltenden Massen, ist wohl für die große Sprödigkeit und schlechte Verarbeitungsmöglichkeit des Kriegskautschuks verantwortlich zu machen.

Das Vulkanisationsoptimum, d. h. der Zeitpunkt, bei dem die völlige Fixierung des Schwefels stattgefunden

hat, kann auch deutlich mikroskopisch wahrgenommen werden. Allerdings muß mit dieser Bindung des Schwefels auch ein möglichst homogener Zustand des ganzen Präparates Hand in Hand gehen. Eine zu lange Vulkanisationsdauer oder ein zu hoher Druck beeinflussen den Kautschuk gleich ungünstig. Man erkennt dies an dem Körnigwerden der Struktur. Wahrscheinlich haben die Farbstoffe und sonstigen Beimengungen der höheren Vulkanisation nicht standgehalten und sich zersetzt.

Was nun den synthetischen Kautschuk betrifft, so kann dieser bei seiner völlig andern Struktur sehr leicht mikroskopisch erkannt werden, auf die Güte desselben im Verhältnis zum Normalkautschuk schließen zu wollen, ist dagegen bedeutend schwieriger. Als künstliches Produkt ist zwischen seiner Struktur und der des Naturkautschuks keine Parallele möglich.

Während bei dem vulkanisierten Normalkautschuk durch die mikroskopische Untersuchung leicht festzustellen ist, ob die Vulkanisation ordnungsgemäß verlaufen war, treten beim Regeneratkautschuk sowohl als beim synthetischen Kautschuk insofern Schwierigkeiten auf, als das Homogenwerden der Struktur mikroskopisch nicht so klar zu erkennen ist. Immerhin sind bei allen Kautschukarten die Lichtbilder der Normalvulkanisate von denen der Ueber- oder Untervulkanisate deutlich verschieden, so daß ein geübter Beobachter erkennen wird, ob das fragliche Präparat lange genug vulkanisiert worden ist oder nicht.

Für die Beantwortung der Frage, ob aus mikroskopischen Präparaten zu ersehen ist, daß eine längere Vulkanisationsdauer bei niedrigerer Temperatur gleichwertig ist einer kürzeren Vulkanisationsdauer bei höherem Druck, waren die Untersuchungen nicht breit genug angelegt. Daß eine sehr niedrige Temperatur bei einer sehr langen Vulkanisationsdauer ausreicht, ist durch Ditmar erwiesen. Das von ihm gegebene Photogramm eines bei nur 132 ^{0} C. aber 3 Stunden lang vulkanisierten Normalkautschuks stimmt mit dem des hier bei 7 Atmosphären 70 Minuten vulkanisierten Normalkautschuks ziemlich

überein. Demzufolge wäre also ein Druck von ungefähr 3 Atmosphären 180 Minuten lang gleichwertig einem solchen von 7 Atmosphären 70 Minuten lang. Praktisch wäre dadurch nur etwas gewonnen, wenn nun auch der Beweis erbracht würde, daß auch umgekehrt durch Abkürzung der Vulkanisation ein höherer Druck — sagen wir z. B. 10 Atmosphären bei 30 Minuten Dauer — dasselbe Ergebnis zeitigte. Dies ist wohl aber kaum anzunehmen, da die Zusatzmittel einer solchen Temperatur nicht genügend Widerstand entgegensetzen und durch ihren Zerfall eine Verschlechterung des Kautschuks bewirken würden.

Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß die Mikroskopie mit reflektiertem Licht eine wertvolle Bereicherung der zur Prüfung der Zahnkautschuke in Frage kommenden Methoden bedeutet. Es wäre aber zu weit gegangen, darin ein Mittel zu sehen, daß uns mit völliger Sicherheit Aufschluß über alle interessierenden Fragen gibt.